

10/542305
Rec'd PCT/PTO 15 JUL 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. August 2004 (05.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/065484 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 61/28, 61/32 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/000121 (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Januar 2004 (10.01.2004) ✓
- (25) Einreichungssprache: Deutsch ✓
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 103 01 901.4 ✓ 17. Januar 2003 (17.01.2003) DE ✓
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DECHER, Jakob [DE/DE]; Otto-Karch-Strasse 12, 67240 Bobenheim-Roxheim (DE). MARTIN-PORTUGUES, Marta [ES/DE]; Chr.-Kröwerath-Strasse 170, 67071 Ludwigshafen (DE). SCHERR, Günter [DE/DE]; An der Mittagsweide 17, 67065 Ludwigshafen (DE). WEINKÖTZ, Stephan [DE/DE]; Eckerwiesenstrasse 8, 67473 Lindenberg (DE). FISCHER, Klaus [DE/DE]; Danziger Str. 11, 57319 Bad Berleburg (DE). GROSS, Ralf, A. [DE/DE]; An der Flachbreche 3, 57319 Bad Berleburg (DE). ✓
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

54231
050302

(54) Title: USE OF MELAMINE RESIN FOILS AND/OR FILMS FOR COATING THREE-DIMENSIONALLY STRUCTURED SURFACES AND/OR MOULDED BODIES

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON MELAMINHARZFOLIEN UND/ODER -FILMEN ZUR BESCHICHTUNG VON DREIDIMENSIONAL STRUKTURIERTEN OBERFLÄCHEN UND/ODER FORMKÖRPERN

(57) Abstract: The invention relates to the use of melamine resin foils and/or films for coating three-dimensionally structured surfaces and/or moulded bodies, made of fibrous material containing cellulose, which are post-impregnated or pre-impregnated and post-impregnated with an aqueous solution containing (i) a melamine formaldehyde condensate, (ii) an etherified melamine formaldehyde condensate and (iii) a polymer dispersion.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Melaminharzfolien und/oder -filmen zum Beschichten von dreidimensional strukturierten Oberflächen und/oder Formkörpern hergestellt aus cellulosehaltigen Faserstoffe, welche mit einer wässrigen Lösung enthaltend (i) ein Melamin-Formaldehyd-Kondensat, (ii) ein veretheretes Melamin-Formaldehyd-Kondensat und (iii) eine Polymer-Dispersion nach- oder vor- und nachgetränkt werden.

WO 2004/065484 A1

TF

Verwendung von Melaminharzfolien und/oder -filmen zur Beschichtung von dreidimensional strukturierten Oberflächen und/oder Formkörpern

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Melaminharzfolien und/oder -filme hergestellt aus cellulosehaltigen Faserstoffen, welche mit einer wässrigen Lösung enthaltend

- 10 (i) ein Melamin-Formaldehyd-Kondensat,
(ii) ein verethertes Melamin-Formaldehyd-Kondensat und
(iii) eine Polymer-Dispersion

15 nach- oder vor- und nachgetränkt wurden, zur Beschichtung von dreidimensional strukturierten Oberflächen und/oder Formkörpern (3D Beschichtung). Weiterhin betrifft die Erfindung spezielle wässrige Kunstharzmischungen.

Üblicherweise werden zur 3D Beschichtung von Werkstoffen Thermoplastfolien verwendet, z.B. zum Beschichten von Holzwerkstoffen in der Möbelindustrie. Der bedeutende Vorteil dieser Thermoplastfolien ist bislang deren Elastizität, nachteilig sind die hohen Kosten in der Herstellung u.a. verursacht durch die zusätzliche Verwendung von Klebemitteln, und die zu erwartenden Kosten für die Entsorgung. Wünschenswert ist, die selbstklebenden kostengünstigen Melaminharzfilme, die z.B. in der Möbelindustrie zur Veredelung von glatten Oberflächen verwendet werden, ebenso zur Beschichtung von dreidimensional strukturierten Flächen einzusetzen. Reine Melaminharze sind für diese Anwendung zu spröde. Verbesserte Flexibilität konnte nach
25 DE-A 23 09 334 mit veretherten Methylolgruppen tragenden Melaminharzen erzielt werden. Diese werden hauptsächlich zur Herstellung von Verbundwerkstoffen wie Melaminharzfolien eingesetzt. Hierzu werden z.B. Papiere, Gewebe oder Vliese mit dem Melaminharz imprägniert und bei Temperaturen von 100 bis 180°C ausgehärtet. Diese Melaminharzfolien werden vor allem zur Oberflächenvergütung von Holzwerkstoffen wie Span-Hartfaser- und Tischlerplatten eingesetzt.
30 Die Melaminharzfolien werden hierzu mit einem geeigneten Klebstoff, gegebenenfalls unter Anwendung von Hitze und Druck, auf die Flächen oder Kanten der Holzwerkstoffe geklebt. Durch die Beschichtung mit Melaminharzfolien soll die Widerstandsfähigkeit der Holzwerkstoffe gegenüber mechanischen Beanspruchungen und ihre Wasserfestigkeit verbessert werden.

35 Um die zur Beschichtung von beispielsweise abgerundeten Kanten erforderliche Flexibilität und Elastizität zu erreichen, wurden die Melaminharze modifiziert, z.B. durch Zugabe von Guanamin nach DE-A 44 39 156 oder durch Zugabe geringer Mengen an einer wässrigen Kunstharz-Dispersion nach DE-A 38 37 965. Eine Kombination von Aminoplastharzen mit Acrylat-Dispersionen bewirkt nach DE-A 37 00 344 eine gewisse Elastizität der hergestellten Folien. Die

oben beschriebenen Patentschriften offenbaren ausschließlich die Herstellung von sogenannten Softkanten. Beim Beschichten der Softkanten mit diesen Melaminharzfolien werden wie in den Beispielen beschrieben Kleber benötigt, um die Harzfolien auf die Kanten zu befestigen.

- 5 Die bekannten Melaminharzfolien sind, was die Eigenschaft der Verformbarkeit betrifft, noch verbesserungsfähig. Insbesondere werden von den Möbelherstellern für die einheitliche Beschichtung von Flächen mit dreidimensionalen Strukturen, wie sie z.B. bei einigen Stilrichtungen (Möbel im Landhausstil) zu finden sind, und/oder von Formkörpern gewünscht, dass Melaminharzfolien oder Melaminharzfilme verwendet werden können, die gegenüber den bekannten eine verbesserte Elastizität aufweisen bei verbesserten oder mindestens gleich guten übrigen Eigenschaften. Darüber hinaus besteht der Wunsch, dreidimensionale Strukturen mit scharfkantigen Elementen flächig aus einem Material beschichten zu können. Bevorzugt sollen durch Modifizierung selbstklebende Melaminharzfilme, die bislang nur zur Beschichtung von glatten Oberflächen geeignet waren, zur 3D Beschichtung aufgezeigt werden. Die Beschichtung soll aus ästhetischen Gründen und gleichzeitig zur Vereinfachung der Herstellung in einem einzigen Pressprozess erfolgen. Das Hauptmerkmal solcher Folien bzw. Filme liegt in der Verformbarkeit während des Pressprozesses.

- 20 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Melaminharzfolien und/oder -filme aufzuzeigen, die sich zur flächigen Beschichtung von dreidimensional strukturierten Oberflächen, Formkörpern und dreidimensional strukturierter Gegenstände mit scharfkantigen Elementen eignen und dennoch die üblichen Qualitätsmerkmale einer Melaminharzfolie oder -film aufweisen. Weiterhin soll eine Kunstharzmischung zur Verfügung gestellt werden, die sich besonders vorteilhaft zum Tränken von cellulosehaltigen Faserstoffen zur Herstellung von Melaminharzfilmen zur 3D Beschichtung eignet.

- 30 Gelöst wurde die Aufgabe durch die Verwendung von Melaminharzfolien und/oder -filmen hergestellt aus cellulosehaltigen Faserstoffe oder Gewebe, die mit einer wässrigen Lösung enthaltend

- (i) ein Melamin-Formaldehyd-Kondensat,
(ii) ein verethertes Melamin-Formaldehyd-Kondensat und
(iii) eine Polymer-Dispersion

- 35 nach- oder vor- und nachgetränkt sind, zur Beschichtung von dreidimensional strukturierten Oberflächen und/oder Formkörpern (3D Beschichtung).

3

Es wurde gefunden, dass wässrige Lösungen zum Nach- oder Vor- und Nachtränken der cellulosehaltigen Faserstoffe besonders geeignet sind, wenn sie

- 5 (i) 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% eines Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes,
- (ii) 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% eines veretherten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes, und
- (iii) 20 bis 90 Gew.-%, insbesondere 30 bis 80 Gew.-% einer Polymer-Dispersion
- 10 enthalten. Die Mengenangaben der Komponenten (i), (ii) und (iii) ergänzen sich auf 100 Gew.-% und beziehen sich auf die Flüssigharzmischung.

Der erfindungsgemäßen Melaminharz-Mischung können noch Hilfs- und Zusatzmittel zugesetzt werden, beispielsweise 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis

15 20 Gew.-% Harnstoff, Caprolactam, Phenylidiglykol, Butandiol und/oder Saccharose, bezogen auf 100 Gew.-% der Mischung (i) bis (iii). Des weiteren kann sie übliche Additive enthalten wie beispielsweise Netzmittel, Härtungsmittel und Katalysatoren.

Es wurden ferner neue Kunstharzmischungen gefunden, die sich besonders vorteilhaft zur Herstellung von Melaminharzfilmen und -folien zur 3D Beschichtung eignen. Diese weisen folgende

20 Zusammensetzung auf:

- (i) 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-% eines Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes,
- 25 (ii) 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% eines veretherten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes, und
- (iii) 40 bis 90 Gew.-%, insbesondere 50 bis 80 Gew.-% eines in Form einer wässrigen Dispersion vorliegenden und durch Kondensationsreaktion vernetzbaren Copolymerisates aus bevorzugt Carboxyl-, Hydroxy-, Amid-, Glycidyl-, Carbonyl-, N-Methylol, N-Alkoxy-
- 30 methyl, Amino- und/oder Hydrazogruppen enthaltenden Acrylaten.

Die Mengenangaben der Komponenten (i), (ii) und (iii) ergänzen sich auf 100 Gew.-% und beziehen sich auf die Flüssigharzmischung.

35 Zu den Aufbaukomponenten ist im einzelnen folgendes auszuführen:

Als Aufbaukomponente (i) werden Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte verwendet. Die Herstellung der Aufbaukomponente (i) ist allgemein bekannt. In der Regel wird zunächst 1

Mol Melamin mit 1,4 bis 2 Mol Formaldehyd bei pH-Werten von 7 bis 9 und bei Temperaturen von 40 bis 100°C kondensiert, bis die geeignete Kondensationsgrad erreicht wird.

5 In der Aufbaukomponente (ii) werden Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit C₁- bis C₄ Alkanolen wie Methanol, Ethanol, Propanol und/oder Butanol verethert. Bevorzugt sind Methanol und Ethanol. Die Herstellung der Aufbaukomponente (ii) ist allgemein bekannt. Das Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt wird typischerweise mit 20 bis 30 Mol Methanol versetzt und bei pH-Werten von 1 bis 5 und Temperaturen von 40 bis 80°C verethert. Die Kondensationsbedingungen richten sich nach der für das Harz gewünschten Wasserverdünnbarkeit, die
10 mindestens 1:6 beträgt. Nach der Kondensation werden die Melaminharze durch Destillation von überschüssigem Alkohol und Formaldehyd befreit. Eventuell vorhandener restlicher Formaldehyd wird bei Zusatz von Harnstoff bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 90°C, bevorzugt 60 bis 70°C umgesetzt.

15 Als Aufbaukomponente (iii) werden Copolymerisat-Dispersionen verwendet, deren Copolymerisate bevorzugt Carboxyl-, Hydroxy-, Amid-, Glycidyl-, Carbonyl-, N-Methylol, N-Alkoxyethyl-, Amino- und/oder Hydrazogruppen enthalten. Die obengenannten funktionellen Gruppen im Copolymerisat werden auf übliche Weise durch Einpolymerisieren entsprechender Monomere, die diese funktionellen Gruppen tragen, erhalten.

20

Die Copolymerisate enthalten die obengenannten funktionellen Gruppen im allgemeinen in solchen Menge, dass sie 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, dieser Monomeren mit funktionellen Gruppen einpolymerisiert enthalten können.

25 Als Hauptmonomere der Comonomeren mit den obengenannten Gruppen eignen sich die üblichen, damit copolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren, z.B. C₁- bis C₁₂-Alkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, bevorzugt C₁- bis C₈-Alkylester, z.B. Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Laurylacrylat und Laurylmethacrylat;
30 Vinylester von C₂- bis C₄-Carbonsäuren, z.B. Vinylacetat und Vinylpropionat, C₁- bis C₄-Dialkylester der Maleinsäure und Fumarsäure, Vinylaromaten wie Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol; Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid sowie Vinylether mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, Vinylhalogenide wie Vinylchlorid und Vinylidenchlorid; mehrfach olefinisch ungesättigte Verbindungen wie Butadien und Isopren sowie Gemische der obengenannten Monomeren, so
35 weit sie miteinander copolymerisierbar sind.

Zur Herstellung der Kunstharzmischung wird üblicherweise der pH-Wert der Polymer-Dispersion vor der Zugabe der anderen Komponenten auf 7,5 bis 10 eingestellt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Melaminharzfolie und/oder -film weist ohne Einbuße der übrigen Qualitätseigenschaften die erforderliche große Elastizität auf, die zur Beschichtung von dreidimensional strukturierter Oberflächen und/oder Formkörper und/oder strukturierten Gegenständen mit scharfkantigen Elementen von Nöten ist. Unter scharfkantigen Elementen werden u.a. Kanten, Ecken und Zuspitzungen verstanden, die einen definierten Winkel beschreiben, der sich aus zwei oder mehreren aufeinander zulaufenden Ebenen ergibt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Melaminharzfolien oder -filme werden in an sich bekannter Weise saugfähige cellulosehaltige Faserstoffe oder Gewebe oder Dekorpapier verwendet.

Die cellulosehaltigen Faserstoffe werden mit der erfindungsgemäßen Melaminharz-Mischung (i) bis (iii) oder mit einem Melamin-Formaldehyd-Tränkharz oder mit einer Mischung aus Melamin-Formaldehyd-Tränkharsen und Lackharzen oder mit einer Mischung aus Harnstoff-Formaldehyd-Harzen und Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harzen vorgetränkt. Auf 100 Gewichtsteile kommen 25 bis 85 Gewichtsteile Melaminharz-Mischung, bezogen auf den Feststoffgehalt der Melaminharz-Mischung. Die Trocknung der imprägnierten Faserstoffe zu Melaminharzfolien bzw. Melaminharzfilmen erfolgt anschließend in üblicher Weise, z.B. im Heißluftstrom bei Temperaturen von 140 bis 200°C. Die Weiterverarbeitung der Melaminharzfolien bzw. Melaminharzfilme erfolgt in dem man sie mit der Melaminharz-Mischung (i) bis (iii) nachtränkt und gegebenenfalls unter Anwendung von Hitze und Druck auf das zu beschichtende Werkstoffteil mit der dreidimensional strukturierten Oberfläche klebt. Bevorzugte Werkstoffe sind Holzwerkstoffe, z.B. Möbel im Landhausstil, und "Oriented Strand Board" (OSB) Platten. Die Verklebung erfolgt vorzugsweise flächig in einem einzigen Arbeitsschritt, d.h. die dreidimensional strukturierte Oberfläche wird mit einem einzigen über die komplette Struktur ragenden Melaminharzfilm oder -folie in einem einzigen Pressvorgang beschichtet.

Unter dem Begriff "Melaminharzfolie" ist im Rahmen dieser Erfindung eine nicht selbstklebende Folie zu verstehen, wobei der Begriff "Melaminharzfilm" einen selbstklebenden Film beschreibt.

Die erhaltenden Oberflächen sind klar und gut geschlossen bei guten Verformbarkeiten.

Die Vorteile der Erfindung liegen auch in der Vermeidung von Kosten für die aufwendige Herstellung und Entsorgung der bislang verwendeten Thermoplastfolien.

Beispiele

Komponente (i): Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt

5 Kauramin-Tränklarz 753 der Firma BASF Aktiengesellschaft, enthaltend eine wässrige Lösung eines modifizierten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes (Modifizierungsmittel: Butandiol)

Komponente (ii): verethertes Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt

10 126 g Melamin wurde in Gegenwart von 270 g Formaldehyd bei einem pH-Wert von 8,5 und Temperaturen von 40 bis 70°C methyliert. Die erhaltene Additionsverbindung wurde mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 4 eingestellt und bei Temperaturen von 60°C mit 900 g Methanol während einer Dauer von 15 min. verethert. Nach Neutralisation mit Natronlauge wurde die Reaktionslösung durch Einengen (Destillation) von dem nichtumgesetzten Formaldehyd sowie dem überschüssigen Methanol befreit.

15 Komponente (iii): Polymer-Dispersion

Luhydran® S 937 T der Firma BASF Aktiengesellschaft, ein Copolymerisat aus einer wässrigen, hydroxylgruppenhaltigen Dispersion eines Copolymers auf der Basis von Acryl- und Methacrylsäureestern sowie Styrol

Beispiel 1

20 20 g der Komponente (i), 30 g der Komponente (ii) und 40 g der Komponente (iii) wurden bei einem pH-Wert 7 bis 9 bei Temperatur von 20 bis 30°C gemischt. Die erhaltene Kunstharz-Mischung war mindestens 24 Stunden lagerstabil.

Anwendungsbeispiel:

25 Dekorpapier mit einem Flächengewicht von 80 g/m² wurde mit der Komponente (i) vorimprägniert (70 % Harzauftrag bezogen auf das Papiergewicht). Die Kunstharzmischung aus dem Beispiel 1 wurde nach Zusatz von 0,5 Gew.-% Härter bezogen auf die Kunstharzmischung (z.B. 30 Härter 529 Flüssig der Firma BASF Aktiengesellschaft) auf das vorimprägnierte Dekorpapier aufgerakelt und anschließend getrocknet, so dass die Dekorpapiere einen Feststoffgehalt von 120 bis 130 % aufwiesen und eine Restfeuchtigkeit von 6 bis 10 % besaßen.

Vergleichsbeispiel:

35 Mit der Komponente (i) wurde nach Zusatz von 0,5 Gew.-% Härter bezogen auf die Komponente (i) (z.B. Härter 529 Flüssig der Firma BASF Aktiengesellschaft) Dekorpapier mit einem Gewicht von 80 g/m² so imprägniert und getrocknet, dass die Dekorpapiere einen Feststoffgehalt in der Volltränkung von 120 bis 130 % aufwiesen und eine Restfeuchtigkeit von 6 bis 10 % besaßen.

3D-Beschichtung und Charakterisierung:

Der erhaltene Melaminharzfilm wurde auf eine MDF (Medium Density Fiber) Platte mit einem Durchmesser von 16,5 cm beinhaltend eine 3D Struktur gepresst. Unter 3D Strukturen sind Konturen mit runden und geraden Flächen und/oder Kanten mit definiertem Winkel zu verstehen.

- 5 Der Pressvorgang fand in einer Laborpresse bei 150 bis 160°C unter einer Krafteinwirkung von 45 kN und in einer Zeit von 30-60 s statt.

Die Verformbarkeit und die Haftung des Melaminharzfilms auf der MDF Platte beinhaltend eine 3D Struktur wurde beurteilt. Bei guter Verformbarkeit soll die Beschichtung vollständig an der Struktur anliegen und fest an dieser haften ohne zu reißen oder zu brechen.

10

Charakterisierung der Oberfläche:

Der erhaltende Melaminharzfilm wurde auf eine MDF Platte bei einer Temperatur von 160-165°C unter einem Druck von 25 Kp und in einer Zeit von 110 s gepresst. Folgenden Prüfungen wurden durchgeführt:

15

Härtung:

Die Güte der Härtung wurde durch 16-stündige Einwirkung einer 0,2 n Salzsäure, die mit 0,004 Gew.-% Rhodamin B-Lösung angefärbt ist, auf die beschichtete MDF-Platte ermittelt. Bei guter Härtung wird die Oberfläche nicht durch die Säure angegriffen. Die Stärke des Angriffs lässt sich anhand der Stärke der Rotfärbung beurteilen.

20

Beurteilung:

0 = kein Angriff

1 = schwache Rosafärbung

2 = deutliche Rotfärbung

25

3 = starke Rotfärbung

4 = starke Rotfärbung mit leichter Oberflächenquellung

5 = starke Rotfärbung mit starker Oberflächenquellung

6 = zerstörte Oberfläche

30

Geschlossenheit:

Die Geschlossenheit oder Porigkeit der beschichteten Oberfläche dient zur Beurteilung der Schmutzempfindlichkeit. Die zu prüfende Oberfläche wurde mit schwarzer Schuhcreme eingerieben und anschließend mit einem Lappen wieder gereinigt. Die in den Poren verbleibende Schuhcreme ermöglicht eine Beurteilung der Geschlossenheit der Oberflächen.

35

Die Beurteilung der Oberflächengeschlossenheit erfolgt in folgenden Stufen:

- 0 = porenfrei
1 = vereinzelte Poren
2 = wenige Poren
3 = häufige Poren
5 4 = viele offene Stellen
5 = sehr viele offene Stellen
6 = keine Geschlossenheit.

Schwarzgrad:

- 10 Die Schwarzgradmessung erfolgte nach D 3265 mit einem Tint Tester 527 mit Helligkeitsmesskopf Tint Sensor. Der Messbereich umfasst 0-99,99 Helligkeitseinheiten, wobei Null als niedrigste Helligkeitsstufe (absolut schwarz) gilt. Bei Werten $>0,8$ ist bereits eine deutliche Vergrauung erkennbar.

- 15 Nach Eichung des Gerätes mit einem Standard wurde der Prüfkörper dreimal vermessen und der Mittelwert als Schwarzgrad angegeben.

Die Resultate sind in der Tabelle 1 präsentiert.

Tabelle 1:

20

	Aussehen	Härtung	Geschlossenheit	Schwarzgrad
Vergleichsbeispiel	Papier riss an spitzen Stellen	2	4	0,58
Beispiel 1	Papier bedeckte 3D Oberfläche vollständig	2	2	0,67

Patentansprüche

1. Verwendung von Melaminharzfolien und/oder -filmen hergestellt aus cellulosehaltigen Faserstoffen, welche mit einer wässrigen Lösung enthaltend
- 5
- (i) ein Melamin-Formaldehyd-Kondensat,
 - (ii) ein verethertes Melamin-Formaldehyd-Kondensat und
 - (iii) eine Polymer-Dispersion
- 10 nach- oder vor- und nachgetränkt werden, zur Beschichtung von dreidimensional strukturierten Oberflächen und/oder Formkörpern (3D Beschichtung).
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die wässrige Lösung
- 15
- (i) 5 bis 50 Gew.-% eines Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes,
 - (ii) 5 bis 50 Gew.-% eines veretherten Melamin-Formaldehyd-Kondensats und
 - (iii) 20 bis 70 Gew.-% einer Polymer-Dispersion
- 20 enthält, wobei sich die Mengenangaben der Komponenten (i), (ii) und (iii) auf 100 Gew.-% ergänzen und sich auf die Flüssigharzmischung beziehen.
3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 und 2, wobei die Dispersion (iii) Copolymerisate aus Carboxyl-, Hydroxy-, Amid-, Glycidyl-, Carbonyl-, N-Methylol, N-Alkoxymethyl, Amino- und/oder Hydrazogruppen enthaltenden Acrylaten enthält.
- 25
4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die wässrige Lösung außerdem 0,1 bis 50 Gew.% Harnstoff, bezogen auf 100 Gew.-% der Mischung (i) bis (iii) enthält.
5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die wässrige Lösung
- 30
- (i) 10 bis 30 Gew.-% eines Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes,
 - (ii) 10 bis 40 Gew.-% eines veretherten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes, und
 - (iii) 30 bis 80 Gew.-% einer Polymer-Dispersion
- 35 enthält, wobei sich die Mengenangaben der Komponenten (i), (ii) und (iii) auf 100 Gew.-% ergänzen und sich auf die Flüssigharzmischung beziehen.

10

6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5 zur Beschichtung von Gegenständen mit 3D-Oberflächen und/oder scharfkantigen Elementen.
- 5 7. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5 zur Beschichtung mit einer einzigen Melaminharzfolie und/oder -film.
8. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5 zur Beschichtung von Holzwerkstoffen.
9. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5 zur Beschichtung von OSB Platten.
- 10 10. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die cellulosehaltigen Faserstoffe mit Melamin-Formaldehyd-Tränkharnen oder einer Mischung aus Melamin-Formaldehyd-Tränkharnen und Lackharnen oder einer Mischung aus Harnstoff-Formaldehyd-Harnen und Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harnen vorgetränkt werden und mit der wässrigen Lösung (i) bis
- 15 (iii) gemäß Anspruch 1 nachgetränkt werden.
11. Kunstharzmischung zum Tränken von cellulosehaltigen Faserstoffen, enthaltend
- 20 (i) 5 bis 50 Gew.-% eines Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes,
(ii) 5 bis 50 Gew.-% eines veretherten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes,
und
(iii) 40 bis 90 Gew.-% eines in Form einer wässrigen Dispersion vorliegenden und durch Kondensationsreaktion vernetzbaren Copolymerisates,
- 25 wobei sich die Mengenangaben der Komponenten (i), (ii) und (iii) auf 100 Gew.-% ergänzen und sich auf die Flüssigharzmischung beziehen.
12. Kunstharzmischung nach Anspruch 11, wobei als Komponente (iii) ein Copolymerisat aus Carboxyl-, Hydroxy-, Amid-, Glycidyl-, Carbonyl-, N-Methylol, N-Alkoxymethyl, Amino- und/oder Hydrazogruppen enthaltenden Acrylaten verwendet wird.
- 30 13. Melaminharzfolien oder -filme, die mit der Kunstharzmischung gemäß den Ansprüchen 11 oder 12 getränkt sind.
- 35 14. Verfahren zum 3D Beschichten, dadurch gekennzeichnet, dass man die Melaminharzfolien und/oder -filme nach Anspruch 13 flächig in einem Arbeitsgang auf die dreidimensionale Struktur eines Werkstoffes aufbringt.

15. Verfahren zum 3D Beschichten, dadurch gekennzeichnet, dass man Melaminharzfolien und/oder -filme aus cellulosehaltigen Faserstoffen, die mit der wässrigen Lösung nach den Ansprüchen 1 bis 3 nach- oder vor- und nachgetränkt wurden, herstellt und diese auf die zu beschichtende dreidimensional strukturierte Oberfläche und/oder Formkörper aufbringt.
- 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2004/000121

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L61/28 C08L61/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 368 215 A (BASF AG) 16 May 1990 (1990-05-16) page 2, line 1 - line 4 page 2, line 44 - line 49	1-15
Y	GB 1 536 549 A (BILLINGSFORS BRUKS AB) 20 December 1978 (1978-12-20) example 2	1-15
Y	DE 44 39 156 A (CASSELLA AG) 9 May 1996 (1996-05-09) cited in the application page 2, line 50 - line 53 page 3, line 9 - line 10	1-15

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 May 2004

Date of mailing of the international search report

11/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Müller, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/000121

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 2001/031825 A1 (LINDBERG STEFAN ET AL) 18 October 2001 (2001-10-18) page 1, line 0007 page 1, line 0011 - line 0013 page 2, line 0020 -----</p>	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/000121

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0368215	A	16-05-1990	DE 3837965 A1	17-05-1990
			AT 94192 T	15-09-1993
			DE 58905526 D1	14-10-1993
			DK 556489 A	10-05-1990
			EP 0368215 A1	16-05-1990
			ES 2042937 T3	16-12-1993
			FI 894394 A ,B,	10-05-1990
			NO 894450 A ,B,	10-05-1990
			PT 92224 A	31-05-1990
			US 5330846 A	19-07-1994
GB 1536549	A	20-12-1978	SE 417849 B	13-04-1981
			DE 2551479 A1	26-05-1976
			FI 753226 A ,B,	21-05-1976
			NL 7513314 A	24-05-1976
			SE 7414601 A	21-05-1976
DE 4439156	A	09-05-1996	DE 4439156 A1	09-05-1996
			AT 188494 T	15-01-2000
			CZ 9502831 A3	15-05-1996
			DE 59507568 D1	10-02-2000
			EP 0710682 A2	08-05-1996
			ES 2143574 T3	16-05-2000
			FI 955254 A	05-05-1996
			JP 8225627 A	03-09-1996
			NO 954409 A	06-05-1996
			PL 311219 A1	13-05-1996
			SI 710682 T1	30-04-2000
			SK 136095 A3	04-06-1997
			US 5670572 A	23-09-1997
			ZA 9509292 A	15-08-1996
US 2001031825	A1	18-10-2001	EP 1136537 A1	26-09-2001
			AU 4293801 A	03-10-2001
			BR 0109305 A	17-12-2002
			CA 2403362 A1	27-09-2001
			CN 1419593 T	21-05-2003
			EE 200200536 A	15-04-2004
			EP 1268700 A1	02-01-2003
			JP 2003528203 T	24-09-2003
			NO 20024443 A	15-11-2002
			NZ 521208 A	30-05-2003
			WO 0170898 A1	27-09-2001
			SK 13412002 A3	11-09-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/000121

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08L61/28 C08L61/32		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08L		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 368 215 A (BASF AG) 16. Mai 1990 (1990-05-16) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 4 Seite 2, Zeile 44 - Zeile 49 ---	1-15
Y	GB 1 536 549 A (BILLINGSFORS BRUKS AB) 20. Dezember 1978 (1978-12-20) Beispiel 2 ---	1-15
Y	DE 44 39 156 A (CASSELLA AG) 9. Mai 1996 (1996-05-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 50 - Zeile 53 Seite 3, Zeile 9 - Zeile 10 ---	1-15
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 3. Mai 2004		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 11/05/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Müller, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/000121

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 2001/031825 A1 (LINDBERG STEFAN ET AL) 18. Oktober 2001 (2001-10-18) Seite 1, Zeile 0007 Seite 1, Zeile 0011 - Zeile 0013 Seite 2, Zeile 0020 -----</p>	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/000121

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0368215	A	16-05-1990	DE 3837965 A1 17-05-1990
		AT 94192 T 15-09-1993	
		DE 58905526 D1 14-10-1993	
		DK 556489 A 10-05-1990	
		EP 0368215 A1 16-05-1990	
		ES 2042937 T3 16-12-1993	
		FI 894394 A ,B, 10-05-1990	
		NO 894450 A ,B, 10-05-1990	
		PT 92224 A 31-05-1990	
		US 5330846 A 19-07-1994	
GB 1536549	A	20-12-1978	SE 417849 B 13-04-1981
		DE 2551479 A1 26-05-1976	
		FI 753226 A ,B, 21-05-1976	
		NL 7513314 A 24-05-1976	
		SE 7414601 A 21-05-1976	
DE 4439156	A	09-05-1996	DE 4439156 A1 09-05-1996
		AT 188494 T 15-01-2000	
		CZ 9502831 A3 15-05-1996	
		DE 59507568 D1 10-02-2000	
		EP 0710682 A2 08-05-1996	
		ES 2143574 T3 16-05-2000	
		FI 955254 A 05-05-1996	
		JP 8225627 A 03-09-1996	
		NO 954409 A 06-05-1996	
		PL 311219 A1 13-05-1996	
		SI 710682 T1 30-04-2000	
		SK 136095 A3 04-06-1997	
		US 5670572 A 23-09-1997	
		ZA 9509292 A 15-08-1996	
US 2001031825	A1	18-10-2001	EP 1136537 A1 26-09-2001
		AU 4293801 A 03-10-2001	
		BR 0109305 A 17-12-2002	
		CA 2403362 A1 27-09-2001	
		CN 1419593 T 21-05-2003	
		EE 200200536 A 15-04-2004	
		EP 1268700 A1 02-01-2003	
		JP 2003528203 T 24-09-2003	
		NO 20024443 A 15-11-2002	
		NZ 521208 A 30-05-2003	
		WO 0170898 A1 27-09-2001	
		SK 13412002 A3 11-09-2003	